



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08J 5/00, C08L 3/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/05161 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Mai 1990 (17.05.90)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH89/00185 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Oktober 1989 (27.10.89) (30) Prioritätsdaten: 4083/88-1 3. November 1988 (03.11.88) CH (71)(72) Anmelder und Erfinder: TOMKA, Ivan [CH/CH]; Schützenmattstrasse 1, CH-5600 Lenzburg (CH). (74) Anwalt: DR. TROESCH AG; Walchestrasse 19, CH-8035 Zürich (CH). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO,		SE (europäisches Patent), SU, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: A THERMOPLASTICALLY PROCESSABLE STARCH AND A PROCESS FOR MAKING IT (54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCH VERARBEITBARE STÄRKE SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG (57) Abstract In the manufacture of thermoplastically processable starch, an additive is essentially mixed with native or natural starch and the mixture is caused to melt by the application of heat and mechanical energy. The additive is a substance which lowers the melting point of the starch so that the melting point of the starch together with this additive lies below the decomposition temperature of the starch while, in addition, the additive has a solubility parameter of over $15 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$. Once the starch-additive mixture has melted, the molten substance is mixed until it is at least virtually homogenous. In the melting range of the starch-additive mixture, the vapour pressure of the additive should be lower than 1 bar. (57) Zusammenfassung Um thermoplastisch verarbeitbare Stärke herzustellen, wird im wesentlichen nativer oder natürlicher Stärke ein Zuschlagstoff beigemischt und das Gemisch durch Zuführen von Wärme und mechanischer Energie in Schmelze gebracht. Beim Zuschlagstoff handelt es sich um eine Substanz, welche die Schmelztemperatur der Stärke erniedrigt, so dass die Schmelztemperatur der Stärke zusammen mit diesem Zuschlagstoff unterhalb der Zersetzungstemperatur der Stärke liegt, und zudem weist der Zuschlagstoff einen Löslichkeitsparameter auf von grösser als $15 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$. Nach dem Aufschmelzen des Gemisches aus Stärke und Zuschlagstoff wird die Schmelze so lange gemischt, bis sie wenigstens nahezu homogen ist. Der Dampfdruck des Zuschlagstoffes sollte im Schmelzbereich der Mischung aus Stärke und Zuschlagstoff kleiner 1 bar sein.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Malì
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

- 1 -

Thermoplastisch verarbeitbare Stärke sowie Verfahren
zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf thermoplastisch verarbeitbare Stärke, auf ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, auf ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten, Schuppen etc. und von Formkörpern, Extrudaten, Folien usw. aus Stärke sowie auf Formkörper, Füllstoffe und Trägermaterialien, bestehend im wesentlichen aus Stärke.

Natürliche oder sog. native Stärke, wie sie durch Waschen und Trocknen aus der Rohstärke, beispielsweise von Kartoffeln, Getreide, Mais usw. gewonnen wird, besitzt eine ausgeprägte makromolekulare Struktur, wobei die Makromoleküle sich gar nicht oder nur teilweise durchdringen. Diese Struktur führt dazu, dass die native Stärke sehr inhomogen ist, wobei diese Inhomogenität normalerweise mindestens teilweise auch beim Aufschmelzen der Stärke beibehalten wird.

Im Zuge des vermehrten Einsatzes von sog. hydrophilen Polymeren, worunter auch die Stärke fällt, als sog. natürliche Kunststoffe für die vielfältigsten Anwendungsbereiche, wird auch versucht, Stärke mittels der bekannten Kunststoffverarbeitungstechniken zu verarbeiten, d.h. beispielsweise mittels Spritzguss und Extrusion.

Aufgrund der oben geschilderten Eigenschaften der nativen Stärke konnten aber keine Formkörper aus Stärke

- 2 -

hergestellt werden, die ausreichende mechanische Eigenschaften, wie beispielsweise Festigkeit aufweisen. Gemäss den heute bekannten Verarbeitungstechniken zum Verarbeiten von sog. hydrophilen Polymeren, wie beispielsweise Gelatine oder Cellulose, wurde versucht, Stärke mit einem gewissen Wassergehalt, in der Grössenordnung von 10 bis 20%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beispielsweise in einem Schneckenextruder von einer Spritzgussmaschine zu homogenisieren und anschliessend zu verarbeiten.

Es hat sich gezeigt, dass diese Verarbeitungstechnik nur dann eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Stärkeformkörper und damit des Homogenisierungseffektes in der Stärkeschmelze mit sich bringt, wenn das Wasser in der Einzugszone des Schneckenkolbens nicht durch Wärme als Wasserdampf aus der Stärke ausgetrieben wird, sondern entlang der ganzen Kolbenlänge in der Stärke verbleibt. Voraussetzung dabei ist auch, dass eine ausgezeichnete Durchmischung stattfindet, wie dies beispielsweise in einem Knetter oder einem Zweiwellenextruder mit entsprechend langer Kolbenlänge der Fall ist. Der Wellenkolben resp. Knetterkolben bildet in diesem Fall einen quasi geschlossenen Raum, wobei die Kolbenlänge und die Temperaturführung entlang des Kolbens kritisch sind, damit der Homogenisierungseffekt ausreichend erzeugt werden kann.

Diese Prozessführung zur Herstellung von homogener Stärke oder besser thermoplastisch verarbeitbarer Stärke ist offensichtlich kompliziert und kritisch,

- 3 -

sind doch verschiedene Verarbeitungsparameter, wie Einhalten eines ausreichenden Wassergehaltes, Temperatur, Prozessführung, Maschinentyp, Schneckenlänge usw. genau einzuhalten. Es ist daher auch nicht erstaunlich, dass in bekannten Verfahren empfohlen wird, den sog. Homogenisierungsschritt oder auch Destrukturierungsschritt genannt und die nachfolgende Verarbeitung der Stärkeschmelze voneinander zu trennen, um ausreichende Eigenschaften in Stärkeformkörpern zu erhalten. Wesentlich gemäss dem erwähnten Prozess ist, dass der erste Verfahrensschritt in einem sog. geschlossenen System durchgeführt wird, dass das Wasser nicht beispielsweise in Form von Dampf entweichen kann.

Der im erwähnten Verfahren notwendige hohe Wassergehalt ist, wie allgemein in der Kunststoffverarbeitungstechnik bekannt, nicht unbedingt vorteilhaft für die Verarbeitung und auch nicht für die Eigenschaft der herzustellenden Formkörper. Insbesondere verhindert beispielsweise ein Wassergehalt in der Grössenordnung von 17% oder mehr ein vernünftiges Extrudieren der Stärke, beispielsweise für die Herstellung von Folien, Profilen oder von Schläuchen. Generell kann gesagt werden, dass eine offene Verarbeitungsweise, wie dies beispielsweise bei der Extrusion der Fall ist, infolge des hohen Dampfdruckes von Wasser, der deutlich über 1 bar liegt, verunmöglicht wird.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, thermoplastisch verarbeitbare Stärke und ein Verfahren zu deren Herstellung zu schaffen, ohne die oben erwähnten Nachteile und um eine einfachere Prozessfüh-

- 4 -

rung zu erlauben und um ein problemloses thermoplastisches Verarbeiten der Stärke gemäss den bekannten Polymerverarbeitungstechniken zu ermöglichen.

Erfindungsgemäss wird dies durch Stärke, vorzugsweise nach einem der Ansprüche, wie insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, sowie durch ein Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie insbesondere nach Anspruch 7 oder 11, gelöst.

Vorgeschlagen wird eine thermoplastisch verarbeitbare Stärke, bestehend im wesentlichen aus einem wenigstens nahezu homogenen Gemisch aus Stärke und/oder einem Stärkederivat mit mindestens 5% von mindestens einem Zuschlagstoff, wobei der Zuschlagstoff einen Löslichkeitsparameter von grösser als 15 ($\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$) aufweist und beim Mischen mit der Stärke deren Schmelztemperatur derart erniedrigt, dass die Schmelztemperatur der Stärke zusammen mit dem Zuschlagstoff unterhalb der Zersetzungstemperatur der Stärke liegt.

Weiter wird thermoplastisch verarbeitbare Stärke vorgeschlagen, die im wesentlichen aus einem wenigstens nahezu homogenen Gemisch aus Stärke und/oder einem Stärkederivat mit mindestens einem Zuschlagstoff besteht, wobei der oder die Zuschlagstoff(e) in einem Temperaturbereich nahe dem Schmelzpunkt des homogenen Gemisches, in welchem die Stärke thermoplastisch verarbeitet wird, einen Dampfdruck kleiner 1 bar aufweist (aufweisen).

Weiter wird vorgeschlagen, dass die Molmasse der ver-

- 5 -

wendeten Stärke in einem Bereich grösser 1 Mio. liegt, vorzugsweise in einem Bereich von 3 Mio. bis 10 Mio.

Die thermoplastisch verarbeitbare Stärke kann in Form von Granulaten, von Schuppen, von Pillen, von Tabletten oder als Pulver oder in Form von Fasern vorliegen.

Weiter vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, in dem im wesentlichen native oder natürliche Stärke zusammen mit mindestens einem Zuschlagstoff durch Zuführen von Wärme in Schmelze gebracht wird und anschliessend das Gemisch aus Stärke und Zuschlagstoff so lange gemischt wird, bis die Schmelze wenigstens nahezu homogen ist. Beim Zuschlagstoff handelt es sich um eine Substanz, welche beim Vermischen mit Stärke deren Schmelztemperatur erniedrigt, so dass die Schmelztemperatur der Stärke zusammen mit diesem Zuschlagstoff unterhalb der Zersetzungstemperatur der Stärke liegt, und weiter weist der Zuschlagstoff einen Löslichkeitsparameter von grösser als $15 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ auf.

Vorzugsweise ist der Löslichkeitsparameter des Zuschlagstoffes in einem Temperaturbereich von 100° bis 300°C in der Grössenordnung von 15 bis 25 $\text{cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$.

Der Löslichkeitsparameter δ setzt sich bekanntlich im wesentlichen aus den drei Anteilen, nämlich einem polaren Anteil δ , einem den Wasserstoffbrückenbindungen entsprechenden Anteil δ_p und einem Dispersionsanteil δ_H zusammen, resp. er ist eine Funktion dieser drei δ_d .

- 6 -

Grössen. Erfindungsgemäss wird vorgeschlagen, dass der polare Anteil δ_p und der den Wasserstoffbrückenbindungen entsprechende Anteil δ_H des Löslichkeitsparameters δ je grösser sind als der Dispersionsanteil δ_d des Löslichkeitsparameters δ des mindestens einen Zuschlagstoffes. Vorzugsweise sind δ_p und δ_H je mindestens doppelt so gross wie der Dispersionsanteil δ_d .

Insbesondere falls das Aufschmelzen und Durchmischen der Stärke mit dem mindestens einen Zuschlagstoff in einer offenen Umgebung, d.h. nicht unter Druck erfolgt, muss der Dampfdruck des Zuschlagstoffes im Schmelzbereich von Zuschlagstoff und Stärke, in welchem die Durchmischung resp. die Verarbeitung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke erfolgt, kleiner einer Atmosphäre sein, damit der Zuschlagstoff nicht oder kontrollierbar aus dem Gemisch mit der Stärke entweicht.

Weiter wird vorgeschlagen, dass der mindestens eine Zuschlagstoff derart gewählt wird, dass die Grenzflächenenergie zwischen Zuschlagstoff und Stärke nicht grösser ist als 20% der einzelnen Grenzflächenenergien gegenüber Luft. Falls der Zuschlagstoff diese Forderung erfüllt, ist sichergestellt, dass die Wechselwirkung zwischen Zuschlagstoff und der Stärke ausreichend ist.

Vorzugsweise werden der Stärke 5 bis 35% Zuschlagstoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, beige-mischt.

- 7 -

Es wird vorgeschlagen, die Durchmischung der Stärkeschmelze mit dem Zuschlagstoff in einem Temperaturbereich von 100 bis 300°C, vorzugsweise 120 bis 220°C resp. 150°C bis 170°C, durchzuführen.

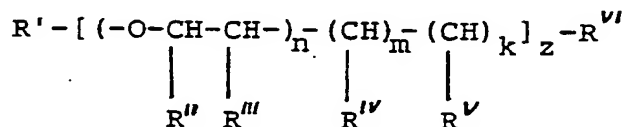
Die Durchmischung der natürlichen oder nativen Stärke zusammen mit dem Zuschlagstoff kann dadurch erfolgen, dass man das Gemisch einer Kunststoffverarbeitungsmaschine, wie beispielsweise einem Ein- oder Zweiwellenextruder, oder einem Kneter zuführt und in diesem, wie beispielsweise im Wellenkolben oder dem Kneterkolben, das Gemisch zu einer wenigstens nahezu homogenen thermoplastischen Masse mischt. Insbesondere dann, wenn der Dampfdruck des Zuschlagstoffes im Temperaturbereich, in welchem die Mischung durchgeführt wird, kleiner einer Atmosphäre ist, kann die Durchmischung in irgendeinem offenen oder geschlossenen Gefäss durchgeführt werden. Nur dann, wenn der Dampfdruck des Zuschlagstoffes im Temperaturbereich des Durchmischens grösser einer Atmosphäre ist, muss das Gefäss geschlossen sein, damit der Zuschlagstoff nicht aus dem Gemisch entweicht.

Es wird weiter vorgeschlagen, als Zuschlagstoff mindestens eine der nachfolgenden Substanzen zu verwenden:

Dimethylsulfoxid (DMSO), 1,3-Butandiol, Glycerin, Äthylenglycol, Propylenglycol, Diglycerid, Diglycoläther, Formamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylacetamid und/oder N,N'-Dimethylharnstoff.

- 8 -

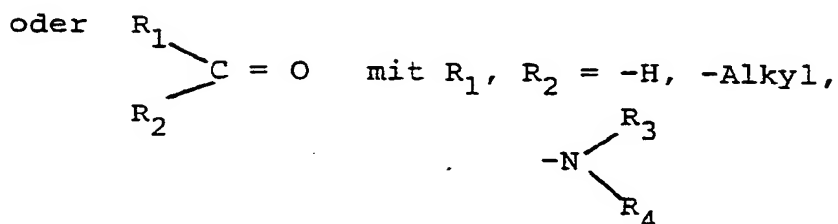
Als Zuschlagstoff eignet sich aber auch mindestens eine Substanz gemäss der nachfolgenden Formeln:



mit $n = 1, 2 \dots 5$; $m, k = 0, 1, 2 \dots 5$

und $n = 0$ falls $m, k \neq 0$

sowie $z = 1, 2 \dots (+\infty)$



mit $R_3, R_4 = -H, -\text{Alkyl}$;

jedoch ohne $R_1 = R_2 = -H$;

$R_1 = R_2 = -\text{Alkyl}$;

$R_1 = R_2 = -NH_2$;

$R_1 = -H$ und gleichzeitig $R_2 = -\text{Alkyl}$;

$R_2 = -H$ und gleichzeitig $R_1 = -\text{Alkyl}$.

Es wird weiter vorgeschlagen, dem Gemisch aus Stärke und Zuschlagstoff mindestens ein weiteres Additiv beizufügen, wie beispielsweise einen Füllstoff, ein

- 9 -

Gleitmittel, ein Plastifizierungsmittel, ein Flexibilisierungsmittel, ein Pigmentierungsmittel oder einen sonstigen Farbstoff und/oder ein Entformungsmittel.

Als Füllstoffe eignen sich insbesondere die nachfolgenden Materialien:

Gelatine, Protein, Polysaccharid, ein Derivat der Cellulose, ein synthetisches Polymer, das wenigstens nahezu in einem Zuschlagstoff für die Stärke löslich ist, und/oder ein Gelatinephthalat.

Es wird vorgeschlagen, 0 bis 50 Gew.% Füllstoff, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Stärke und Zuschlagstoff, beizugeben.

Weiter wird vorgeschlagen, mindestens einen inorganischen Füllstoff, wie beispielsweise Magnesiumoxid, Aluminium, Silicon, Titan etc., in einer Konzentration von 0,02 bis 3 Gew.%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beizufügen.

Als Plastifizierungsmittel eignen sich insbesondere Polyalkylenoxid, Glycerin, Glycerinmono-, -di- oder -triacetat, Sorbitol sowie ein Citrat, das in einer Konzentration im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, dem Gemisch aus Stärke und Zuschlagstoff beizufügen ist.

Zum Einfärben des Gemisches aus Stärke und Zuschlag-

- 10 -

stoff eignen sich insbesondere organische oder anorganische Pigmente mit einer Konzentration in der Größenordnung von 0,001 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.%.

Zur Verbesserung der Fliesseigenschaften eignen sich insbesondere tierische oder pflanzliche Fette und/oder Lecithine, die vorzugsweise in hydrogenierter Form verwendet werden, wobei diese Fette und sonstigen Fettsäurederivate vorzugsweise einen Schmelzpunkt grösser als 50 °C haben.

Um die Hydrophilie und damit die Wasserunbeständigkeit der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke während und nach deren Verarbeitung zu reduzieren, wird weiter vorgeschlagen, dem Gemisch aus Stärke und Zuschlagstoff ein Vernetzungsmittel beizufügen oder ein Mittel, um die Stärke chemisch zu modifizieren, wie beispielsweise Alkylsiloxane.

Als Vernetzungsmittel eignen sich insbesondere die nachfolgend angeführten Substanzen:

Zwei- und mehrwertige Karbonsäuren sowie deren Anhydride, Säurehalogenide und/oder Säureamide von zwei- und mehrwertigen Karbonsäuren, Derivate von zwei- oder mehrwertigen anorganischen Säuren, Epoxide, Formaldehyd und/oder Harnstoffderivate, Divinylsulfone, Isocyanate, Oxoverbindungen, wie Acetonformaldehyd oder mehrwertige Oxoverbindungen und/oder Cyanamid. Bei Verwendung von Säureamiden von Karbonsäuren sollte eine Säuregruppe als freie Karboxylgruppe vorliegen.

- 11 -

Die vorab vorgeschlagenen Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke eignen sich insbesondere zur Herstellung von Granulaten, Schuppen, Pillen, Pulver, Tabletten, Fasern etc. aus thermoplastisch verarbeitbarer Stärke.

Die gemäss den vorab beschriebenen Verfahren hergestellte thermoplastisch verarbeitbare Stärke lässt sich direkt gemäss den üblich bekannten Kunststoffverarbeitungsmethoden weiter verarbeiten. Allerdings ist insbesondere bei Extrusion von Schläuchen, Folien und dergleichen zu beachten, dass der Zuschlagstoff bei der Verarbeitungstemperatur einen Dampfdruck kleiner einer Atmosphäre aufweist, um ein Schäumen der Stärke zu verhindern. Bei zu hohem Wassergehalt ist beispielsweise das Herstellen von Blasfolien, Schläuchen usw. nicht möglich. Durch das Zusetzen einer ausreichenden Menge von Zuschlagstoff wird die an sich natürliche Aufnahme von Wasser in der Stärke wenigstens teilweise verhindert.

Die gemäss den vorab beschriebenen Verfahren hergestellte thermoplastisch verarbeitbare Stärke eignet sich insbesondere als Füllstoff resp. als Formulierungshilfsstoff für das Zusetzen zu thermoplastischen oder duroplastischen Polymeren. Die Eignung als Füllstoff resp. Formulierungshilfsstoff ergibt sich insbesondere aus der Tatsache, dass die Eigenschaften der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke über die Molmasse resp. die Molmassenverteilung der Stärke, die relativ eng ist, steuerbar sind.

- 12 -

Im weiteren eignet sich die thermoplastisch verarbeitbare Stärke z.B. als Trägermaterial für Wirkstoffe, wie beispielsweise Pharmawirkstoffe, und Reagenzien, wie beispielsweise Flockierungsmittel für Abwässer.

Ebenso eignet sich thermoplastisch verarbeitbare Stärke zum Binden von Wasser in wasserarmer Umgebung und/oder auf einer wasserdurchlässigen Unterlage. Die Stärke wird beispielsweise zu grossflächigen Folien oder Netzwerken extrudiert und auf die Unterlage, bestehend beispielsweise aus Sand oder Kies, ausgelegt. Aufgrund der Hydrophilie bindet die Stärke Wasser, womit beispielsweise in wüstenähnlichen Gegenden die Bewässerung des Bodens effizienter erfolgen kann.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird nun anhand von einigen prinzipiellen Versuchsergebnissen unter Bezug auf Tabellen weiter erläutert.

Dabei zeigen

Tabelle I die Auswirkung von Zuschlagstoffen auf die Schmelztemperatur von nativer Stärke,

Tabelle II den Homogenisierungsvorgang bei verschiedener Zuschlagsmenge und verschiedenen Homogenisierungsbedingungen sowie deren Auswirkungen auf die Molmasse und Kristallinität der Stärke,

Tabelle III ausgewählte mechanische Werte von homogenisierter und ungenügend homogenisierter Stärke und

- 13 -

Tabelle IV die Abhängigkeit der Scherviskosität von der Homogenisierungstemperatur und der Zusammensetzung der Stärke.

Um den Einfluss von Zuschlagstoffen auf die native Stärke zu untersuchen, ist es notwendig, den an sich in der Stärke naturgemäss vorhandenen Gehalt an Wasser von ca. 17% zu entfernen. Dies geschieht einerseits durch Zusetzen von Zuschlagstoffen, insbesondere beim Aufschmelzvorgang und beim Mischen, und andererseits durch die üblichen Trocknungsmethoden. Je nach den im herstellenden Formkörper geforderten Eigenschaften, wie insbesondere thermische und mechanische Eigenschaften, werden der nativen Stärke vorzugsweise ca. 10 bis 25% Zuschlagstoff beigegeben, wobei dadurch der Wassergehalt in der Stärke durch das Zusetzen der Zuschlagstoffe verringert wird. Auch kann dadurch die Schmelztemperatur der Stärke wesentlich beeinflusst werden, was sich einerseits auf die Verarbeitung der Stärke und andererseits auf die Wärmeformbeständigkeit der hergestellten Formkörper auswirkt.

Dieser Einfluss wurde je durch Zusetzen von fünf bevorzugten Zuschlagstoffen näher untersucht. Zunächst wurde die native Stärke vollständig getrocknet, damit der Einfluss von Wasser ausgeschlossen werden konnte. Anschliessend wurde der getrockneten Stärke je 10 Gew.% an Zuschlagstoff beigemischt und das Gemisch langsam erwärmt, wobei das Zuführen der Wärme genau verfolgt wurde. Dadurch konnte die thermische Umwandlung des Gemisches genau verfolgt werden und auf den Temperaturbereich geschlossen werden, bei welchem das

- 14 -

Gemisch vollständig aufgeschmolzen ist. Als Zuschlagstoffe wurden DMSO, Glycerin, Aethylenglycol, Propylenglycol und Butylenglycol verwendet. Die gemessenen thermischen Umwandlungsbereiche und damit der Einfluss der Zuschlagstoffe auf die Schmelztemperatur der Stärke sind in Tabelle I zusammengefasst. Dabei ist ergänzend zu bemerken, dass der untere Beginn eines "Peaks" mit Glasumwandlung in Zusammenhang steht, währenddem ein Aufschmelzen im Bereich am oberen Ende des "Peaks" auftritt.

Von den verwendeten Zuschlagstoffen erniedrigt Aethylenglycol den Schmelzpunkt der Stärke am stärksten, währenddem der Einsatz von Butylenglycol einen relativ hohen Schmelzbereich von ca. 200°C ergibt. Untersucht wurde ebenfalls ein Zusetzen von Propylencarbonat, wobei sich hier die Stärke vor dem Aufschmelzen zersetzte. Die Erniedrigung der Schmelztemperatur hängt offenbar mit der Beeinflussung der Molekularstruktur in der nativen Stärke zusammen, doch wurde dieser Effekt vorderhand nicht näher untersucht.

Wird nun das Gemisch aus Stärke und Zuschlagstoff weiter verarbeitet, so muss beim Homogenisierungsvorgang, d.h. beim Mischen der Schmelze aus Stärke und Zuschlagstoff, auf die resultierende Schmelztemperatur geachtet werden.

So wurden beispielsweise Gemische von Propylenglycol und nativer Stärke mit Anteilen von Propylenglycol im Bereich von 10 bis 20% einem Kneter zugeführt und anschliessend bei 175°C gemischt. Je nach Zuschlagsmenge

- 15 -

betrug die Verweilzeit des Gemisches im Knetter 40 bis 100 sec, wobei durch Zumischen von mehr Zuschlagstoff die Verarbeitungstemperatur gesenkt werden konnte, um in der Schmelze ausreichende Homogenität zu erreichen. In einem anderen Beispiel wurde Glycerin zugesetzt, und entsprechend konnte die Verarbeitungstemperatur im Knetter gesenkt werden. Erfahrungsgemäss hat es sich gezeigt, dass der Zusatz von 1% Zuschlagstoff eine Erniedrigung des Schmelzbereiches von ca. 10 °C ergibt, resp. dass bei gleicher Schergeschwindigkeit man dieselbe Viskosität des Gemisches bei 1% mehr Zuschlag bereits bei einer Temperatur erreicht, die ca. 10 °C tiefer liegt.

Die durchschnittliche Leistung im Knetter betrug bei den oben erwähnten Versuchen ca. 10 kW pro 100 kg Gemisch aus Stärke und Zuschlagstoff. Die Homogenität der Schmelze wurde dadurch geprüft, indem Prüfkörper hergestellt wurden und Zug-/Dehnversuchen unterzogen wurden. In dem Bereich, wo die gemessenen mechanischen Eigenschaften, d.h. die Zugfestigkeit oder Reissfestigkeit, nicht weiter wesentlich verbessert werden konnten, konnte entsprechend auf ausreichende Homogenität der Schmelze geschlossen werden. Aufgrund dieses Zug-/Dehnversuches können ausreichende Referenzdaten erarbeitet werden, um bei einer bestimmten Zusammensetzung der Schmelze aus Stärke und Zuschlagstoff auf die entsprechende Verweilzeit im Extruder oder Knetter schliessen zu können.

Tabelle II zeigt die Homogenisierung von Stärke, durchgeführt bei verschiedenen Homogenisierungsbedin-

- 16 -

gungen und deren Auswirkungen auf die Homogenität der resultierenden thermoplastischen Stärke.

Verwendet wird Kartoffelstärke, wobei die Kartoffelstärke P_3 zusammen mit 15% Zuschlagstoff einen Schmelzbereich von ca. 180°C umfasst, und Kartoffelstärke P_4 zusammen mit 15% Zuschlagstoff einen Schmelzbereich von ca. 195°C .

In Kol. A wird die Zusammensetzung der Stärke-Zuschlagsmischung angegeben, wobei der Wert A = Gramm Zuschlag pro (Gramm Stärke + Gramm Zuschlag) umfasst. Ein Wert von A = 0,15 bedeutet also 15 Gramm Zuschlagstoff auf 100 Gramm Mischung aus Stärke und Zuschlagstoff. Als Zuschlagstoff wird ein Gemisch der vorab erwähnten, vorzugsweise verwendeten Zuschlagstoffe verwendet, das einen Löslichkeitsparameter von $20 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ bei 150°C beinhaltet.

Die Temperaturen T_3 bis T_6 stellen Temperatur-Sollwerte der geregelten Temperaturen der einzelnen Zonen der Homogenisierungseinrichtung dar. Als Homogenisierungseinrichtung wird ein Knetter verwendet.

T_E ist gleich der Temperatur der Masse beim Austritt aus dem Knetter.

B gleich Drehzahl der Knetterwelle in (U pro Min.).

C gleich eingebrachte Leistung in die Masse in Form von mechanischer Arbeit in (kW).

- 17 -

D gleich Massefluss im Knetter, d.h. Durchsatz der Schmelze durch den Knetter in (kg/Std.).

E gleich Grenzviskosität der thermoplastischen Stärke nach dem Verlassen des Kneters, gemessen in Lösung in 0,1nKOH bei 60°C nach einer Lösezeit von einer Stunde bei 110°C im Ubelhode-Kapillarviskosimeter, gemessen in (cm³ pro Gramm). Bei E handelt es sich um ein Mass für die Molmasse (M) der thermoplastischen Stärke in (g/Mol). Die dazugehörige Korrelation ist gleich:

$$E = 0,2 \times M_G^{0,4} \quad (M_G = \text{Gewichtsmittel der Molmasse}).$$

 E der nativen unbehandelten Stärke ist 260, woraus ein Wert für M_G der nativen unbehandelten Stärke von 6×10^7 resultiert.

F bedeutet der kristalline Anteil in Prozent. Mittels der Kristallinität der Stärke kann festgestellt werden, ob die Homogenisierung in ausreichendem Masse erfolgt ist und damit die Stärke thermoplastisch verarbeitbar ist. Native Stärke ist hochkristallin, währenddem thermoplastisch verarbeitbare Stärke praktisch keine kristallinen Anteile mehr umfasst.

Messung des kristallinen Anteils:

Messmethode: Röntgendiffraktion an Pulver,

Messgrösse: Intensität der Streustrahlung als Funktion des Streuwinkels,

Native Kartoffelstärke: scharfe Reflexe bei den Streu-

- 18 -

winkeln (Grad) 6, 14, 17, 20, 22, 24, 26,

Mass für die Kristallinität:

F_x = Flächeninhalt der Streuintensität - Streuwinkel-
funktion für die scharfen Reflexe der behandelten
Stärke,

F_n = Flächeninhalt wie oben für die native unbehan-
delte Stärke.

$$F = \frac{F_x}{F_n} \cdot 100 (\%)$$

Die F -Werte der behandelten Stärke im homogenen ther-
moplastischen Zustand sind kleiner 5%.

Diskussion von Tabelle II:

Beurteilungskriterium, wie gut oder wie schlecht die
Homogenisierung der Stärke erfolgt ist, stellt der
Wert F für die kristallinen Anteile dar. Werte zwi-
schen 0 und 5 sind optimal, währenddem Werte grösser
als 5% bereits auf eine ungenügende Homogenität der
thermoplastischen Stärke schliessen lassen.

Die für E gefundenen Werte, d.h. für die Grenzviskosi-
tät, liegen in vernünftigem Rahmen, ergibt doch selbst
der niedrigste gefundene Wert für E eine mittlere Mol-
masse M_G von 1,5 Mio.

Vergleicht man die verschiedenen Werte für A , d.h. für

- 19 -

die Zusammensetzung, der Stärkemischungen mit P_3 und mit P_4 , so wird ersichtlich, dass die Werte in einem Bereich von 0,25 bis 0,3 ein Optimum durchlaufen. So ergeben beispielsweise Mischungen aus der Stärke P_3 mit A-Werten von 0,35 und 0,4 nach der Homogenisierung immer noch hohe kristalline Anteile, währenddem Werte für A von 0,3 und 0,25 praktisch keine kristallinen Anteile mehr erkennen lassen. Dasselbe Bild ergibt sich im übrigen auch für Stärkemischungen aus Kartoffelstärke P_4 mit Zuschlagstoff. Diese Aussage kann natürlich nicht generalisiert werden, hängt doch der Homogenisierungseffekt nicht zuletzt auch von der Zusammensetzung, resp. den Eigenschaften des oder der Zuschlagstoffe ab.

Ein wesentliches Kriterium für die Homogenisierung stellt die eingebrachte Leistung dar, wobei aus den Versuchen deutlich wird, dass, je höher die eingebrachte Leistung in den Knetter ist, um so besser die Homogenisierung der Stärke erfolgt. Diese lässt sich beispielsweise aus den Proben 3a, 3b und 3c erkennen, wo die Homogenisierung praktisch im gleichen Temperaturbereich erfolgt, und wo auch die Zusammensetzung des Stärkegemisches gleich ist, nämlich mit einem Wert von $A = 0,35$. Einen selben Effekt lässt sich auch aus dem Vergleich der Proben 9 und 10 ableiten, wo Probe 10 mit einer höheren eingebrachten Leistung in den Knetter eine ausreichende Homogenität ergibt, währenddem Probe 9 einen Kristallinitätsanteil von 25% aufweist.

Für das Erreichen einer ausreichenden Homogenität in

- 20 -

der thermoplastischen Stärke ist auch die Wahl der Temperaturen in der Homogenisierungseinrichtung wesentlich, was sich z.B. aus einem Vergleich der Proben 5a und 5b ergibt. So ergibt beispielsweise die Probe 5b eine bessere Homogenität, obwohl weniger Leistung in den Kneten eingebracht worden ist. Die bessere Homogenität resultiert hier weitgehendst aus den deutlich höher gewählten Temperaturen im Kneten.

Die in der Tabelle II angeführten Messwerte zeigen aber deutlich, dass keine Aussage über Zusammensetzung, gewählte Temperaturen im Kneten und eingebrachte Leistung generalisiert werden kann. Es ist daher bei jeder gewählten Stärke/Zuschlagstoffmischung eine Aufgabe, die Prozessführung zum Erhalt einer thermoplastischen Stärke zu optimieren. Wesentlich ist ja schlussendlich auch die Frage, ob man eine hohe oder eine tiefe Molmasse einstellen möchte. Diese Frage richtet sich ja schlussendlich nach den Bedürfnissen, ob die thermoplastische Stärke für Spritzguss oder aber für Extrusion verwendet werden soll. Bekanntlich eignen sich höher viskose Polymere eher für Extrusion, währenddem tiefer viskose Polymere eher für Spritzguss verwendet werden.

Zurückkommend auf die Homogenisierung der Stärke muss auch erwähnt werden, dass selbstverständlich die Verweilzeit des Materials in der Homogenisierungsvorrichtung resp. dem Kneten die Homogenität des Materials beeinflussen kann.

Kommentar zu Tabelle III:

- 21 -

In Tabelle III dargestellt ist der Einfluss der Homogenität resp. der Kristallinität der thermoplastischen Stärke auf mechanische Eigenschaften anhand der beispielsweise Darstellung des Einflusses auf Dehnung und Bruchverhalten der Stärke.

Bei der Probe I handelt es sich um Prüfkörper aus thermoplastischem Stärkematerial, das ausreichend oder nahezu ideal homogenisiert ist, und entsprechend thermoplastisch verarbeitbar ist. Bei der Probe II handelt es sich um eine Stärkeprobe, die ungenügend homogenisiert ist und entsprechend einen zu hohen Kristallinitätsanteil umfasst.

Die Kolonne Modul umfasst den Elastizitätsmodul der beiden Materialien, der interessanterweise für die beiden Materialien praktisch gleich ist. Die Kolonne A umfasst die Zusammensetzung der Proben, die Kolonne E wie in Tabelle II die Grenzviskosität der Proben und die Kolonne F den Wert für den kristallinen Anteil.

G bedeutet relative Dehnung des Materials bei Bruch in (%) und H steht für den Energieaufwand, welcher bis zum Bruch des Materials dem Material zugeführt wurde. Die Dimension von H ist (KJ/m²).

In der Zeile I sind die Werte von verschiedenen Messungen für Proben I zusammengefasst, die einen kristallinen Anteil in der Größenordnung von 0 bis max. 5% umfassen. Es handelt sich hierbei also um Materialien, die nahezu ideal homogenisiert sind und entsprechend thermoplastisch einwandfrei verarbeitbar sind.

- 22 -

Entsprechend sind in der Zeile II verschiedene Messungen für Materialien II zusammengefasst, die unzureichend homogenisiert sind.

Aus der Kolonne G lässt sich deutlich ableiten, dass die Stärkematerialien aus Zeile II wesentlich brüchiger sind als die Materialien in der Zeile I. Auch muss den Stärkematerialien gemäss Zeile I wesentlich mehr Energie entsprechend Kolonne H zugeführt werden, um sie bis zum Bruch zu dehnen.

Aufgrund dieser Zug/Dehnungsversuche, die in Tabelle III numerisch dargestellt sind, lässt sich deutlich die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke erkennen. Aufgrund der Reduktion der Kristallinität des Materials unter 5% erhält man so Stärkematerialien, mit ausreichenden bis guten mechanischen Eigenschaften. Diese mechanischen Eigenschaften können natürlich durch die Menge Zuschlagstoff und durch geeignete Wahl von Additiven weiter verbessert werden.

Da offensichtlich Scherkräfte in der Schmelze des Gemisches aus Stärke und Zuschlagstoff für den Homogenisierungseffekt verantwortlich sind und damit zu einem Material kleiner Kristallinität führen, soll näher auf den Zusammenhang zwischen der Scherviskosität der Schmelze und der Scherwirkung der Homogenisierungsvorrichtung eingegangen werden. Hierzu wird die Strukturviskosität der Stärkeschmelze, d.h. die Abhängigkeit der Scherviskosität von der Schergeschwindigkeit in einem Kapillarrheometer untersucht.

- 23 -

Als Korrelation zwischen den beiden Grössen wurde die folgende Gleichung gefunden:

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{(1-m)}$$

Dabei bedeutet η die Scherviskosität der Schmelze in (Pa x sec) und $\dot{\gamma}$ die Schergeschwindigkeit in (sec⁻¹). Bei K handelt es sich um eine Materialkonstante, die gelegentlich auch Konsistenz genannt wird. K errechnet sich aus folgender Gleichung:

$$K = \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - a(A - A_0) \right]$$

Für den Term $\frac{E_A}{R}$ wurde der Wert von $5,52 \times 10^4$ (Grad Kelvin) gefunden, wobei R = der Gaskonstanten ist; und E_A = thermische Aktivierungsenergie des Platzwechselvorganges der Moleküle beim Fliessen der Schmelze.

Bei T handelt es sich um die Temperatur der Schmelze (in Grad Kelvin) und bei To um eine Referenztemperatur von 458 Grad Kelvin.

a ist ebenfalls eine Konstante mit dem Wert $2,76 \times 10^2$ und bei A handelt es sich ja bekanntlich um die Zusammensetzung der Stärke/Zuschlagstoffmischung. A₀ stellt die Zusammensetzung einer Referenzmischung dar mit dem Wert von A = 0,1.

Dabei zeigt sich jetzt nun, dass der Term m eine Funktion der Temperatur der Schmelze und der Zusammensetzung des Stärke/Zuschlagstoffgemisches ist.

- 24 -

In Tabelle IV sind Werte von m in Abhängigkeit von T (Grad Kelvin) und von A angeführt, wobei diese Werte dadurch erhalten wurden, indem bei vorgegebenem $\dot{\gamma}$, d.h. der Schergeschwindigkeit, in der Messvorrichtung sich die Scherviskosität entsprechend eingestellt hat. Für m ergibt sich somit eine Funktion der allgemeinen Formel: $m = (g(T) + f(A) + r(T, A))$.

Die Werte aus Tabelle IV unterstreichen den bereits vermuteten Tatbestand, dass bei erhöhter Temperatur der Schmelze die Schergeschwindigkeit reduziert werden kann, um dieselbe Scherviskosität in der Schmelze zu erhalten, und bei erhöhtem Zuschlagstoffanteil die Temperatur der Schmelze reduziert werden kann, um dieselbe Scherviskosität in der Schmelze zu erhalten.

Die nun so homogenisierte Stärke oder besser thermoplastische Stärke kann anschliessend direkt gemäss den üblichen Kunststoffverarbeitungsmethoden weiter verarbeitet werden, wie durch Spritzgiessen, Extrudieren, Folienblasen, Spritzblasen, Tiefziehen usw. Dabei muss allerdings insbesondere beim Extrudieren, Folienblasen, Spritzblasen etc. darauf geachtet werden, dass der Zuschlagstoff einen Dampfdruck aufweist, der deutlich unter 1 bar liegt bei der Temperatur, mit welcher die Schmelze die Düse am Extruder verlässt. Dasselbe gilt auch in bezug auf den Wassergehalt in der Schmelze, der nicht zu hoch sein darf. Es ist daher weiter zu beachten, dass genügend Zuschlagstoff in der Schmelze ist, der das Wasser verdrängt respektive ersetzt. Bei zu hohem Wassergehalt oder bei Verwendung eines Zuschlagstoffes mit einem zu hohen Dampfdruck

- 25 -

schäumt das Material beim Verlassen aus der Düse auf.

Durch weiteres Zugeben von Additiven wie vorab beschrieben können die Eigenschaften der Formkörper und Extrudate weiter wesentlich beeinflusst werden. So kann beispielsweise durch Zusetzen von inorganischen Füllstoffen, wie Magnesiumoxid, Aluminium, Silicon usw., die Transparenz verringert oder ganz verhindert werden. Zusätze von pflanzlichen oder tierischen Fetten verbessern die Fliesseigenschaften der Schmelze respektive dienen zur Verbesserung der Entformbarkeit. Die Eigenschaftsbeeinflussung ist allerdings nicht primär Gegenstand der vorliegenden Erfindung, so dass auf eine nähere Umschreibung dieses Sachverhaltes verzichtet wird.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt besteht im Zusetzen von Vernetzungsmitteln zur Stärke, da Formkörper und Extrudate aus reiner Stärke aufgrund der Hydrophilie nicht wasserbeständig sind. Durch das Zusetzen von Vernetzungsmitteln und sonstigen chemischen Modifizierungsmitteln werden Teile aus Stärke wenigstens teilweise oder nahezu vollständig wasserbeständig und können so in der Praxis problemlos verwendet werden. Die Wahl und die Zusetzung eines der vorab erwähnten Vernetzungsmittel hängt im wesentlichen vom Zuschlagstoff und dessen Zuschlagsmenge zur nativen Stärke ab, wobei auch die Additive eine Rolle spielen können. Temperatur und Verweilzeit im Extruder, d.h. beim Aufschmelzen, Homogenisieren und Verarbeiten, sind daher die wesentlichen Kriterien für den zu wählenden Vernetzertyp. Grundsätzlich darf während der Verarbeitung der

- 26 -

Stärke die Vernetzung nicht so weit einsetzen, dass dadurch die Thermoplastizität derart beeinflusst wird, dass ein Verarbeiten problematisch wird. Dieser Sachverhalt ist aber von der Verarbeitung von teilweise vernetzbaren Thermoplasten, von der Herstellung von Pulverlacken usw. in der Praxis bestens bekannt, so dass nicht weiter darauf eingegangen werden muss.

Die vorab erwähnten beispielsweise verwendeten Zuschlagstoffe und Verarbeitungsbedingungen dienen nur zur näheren Erläuterung der Erfindung und können entsprechend den Erfordernissen in einer x-beliebigen Art und Weise durch Verwendung anderer Materialien und Verarbeitungsbedingungen variiert werden. Wesentlich dabei ist, dass durch das Zusetzen eines Zuschlagstoffes zur nativen Stärke und des Mischens dieser beiden Materialien in der Schmelze eine thermoplastisch verarbeitbare Stärke geschaffen werden kann. Wesentlich ist weiter, dass der Zuschlagstoff eine Kohäsionsenergiedichte aufweist, die es ihm ermöglicht, die Molekularstruktur der nativen Stärke derart zu beeinflussen, dass die thermoplastische Verarbeitbarkeit derselben erreicht werden kann. Schlussendlich besteht eine weitere Forderung darin, dass der Dampfdruck der Zuschlagstoffe, mindestens bei offener Verarbeitung im Verarbeitungstemperaturbereich kleiner 1 bar ist.

Patentansprüche:

1. Thermoplastisch verarbeitbare Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass sie im wesentlichen aus einem wenigstens nahezu homogenen Gemisch aus Stärke und/oder einem Stärkederivat und mindestens 5% von mindestens einem Zuschlagstoff besteht, wobei der Zuschlagstoff einen Löslichkeitsparameter von grösser als 15 ($\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$) aufweist und beim Mischen mit der Stärke deren Schmelztemperatur derart erniedrigt, dass die Schmelztemperatur der Stärke zusammen mit dem Zuschlagstoff unterhalb der Zersetzungstemperatur der Stärke liegt.

2. Thermoplastisch verarbeitbare Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass sie im wesentlichen aus einem wenigstens nahezu homogenen Gemisch aus Stärke und/oder einem Stärkederivat und mindestens einem Zuschlagstoff besteht, wobei der oder die Zuschlagstoff(e) in einem Temperaturbereich nahe dem Schmelzpunkt des homogenen Gemisches, in welchem die Stärke thermoplastisch verarbeitet wird, einen Dampfdruck kleiner 1 bar aufweist (aufweisen).

3. Thermoplastisch verarbeitbare Stärke nach den Ansprüchen 1 und 2.

4. Thermoplastisch verarbeitbare Stärke, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Molmasse der Stärke in einem Bereich von grösser 1 Mio. liegt.

5. Thermoplastisch verarbeitbare Stärke, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Molmasse im Bereich 3 Mio. bis 10 Mio. liegt.

6. Thermoplastisch verarbeitbare Stärke, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form von Granulaten, Schuppen, von Pillen und/oder Tabletten, oder als Pulver oder Fasern vorliegt.

7. Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass im wesentlichen native oder natürliche Stärke zusammen mit mindestens einem Zuschlagstoff durch Zuführen von Wärme in Schmelze gebracht wird, wobei es sich beim Zuschlagstoff um mindestens eine Substanz handelt, welche die Schmelztemperatur der Stärke erniedrigt, so dass die Schmelztemperatur der Stärke zusammen mit diesem Zuschlagstoff unterhalb der Zersetzungstemperatur der Stärke liegt und wobei der Zuschlagstoff einen Löslichkeitsparameter von grösser als 15 ($\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$) aufweist und anschliessend das Gemisch aus Stärke und Zuschlagstoff so lange gemischt wird, bis die Schmelze wenigstens nahezu homogen ist.

8. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Zuschlagstoff einen Löslichkeitsparameter in einem Temperaturbereich von 100 - 300 °C von 15 bis 25 ($\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$) aufweist.

9. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der polare Anteil δ_p und der den Wasserstoffbrückenbindungen entsprechende Anteil δ_H des Löslichkeitsparameters δ je grösser sind als der Dispersionsanteil δ_d des Löslichkeitsparameters δ des mindestens einen Zuschlagstoffes.

10. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Anteile δ_p und δ_H je mindestens doppelt so gross sind wie der Dispersionsanteil δ_d des Löslichkeitsparameters δ des mindestens einen Zuschlagstoffes.

11. Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im wesentlichen native oder natürliche Stärke zusammen mit mindestens einem Zuschlagstoff durch Zuführen von Wärme in Schmelze gebracht wird, wobei es sich beim Zuschlagstoff um mindestens eine Substanz handelt, welche die Schmelztemperatur der Stärke erniedrigt, so dass die Schmelztemperatur der Stärke zusammen mit diesem mindestens einen Zuschlagstoff unterhalb der Zersetzungstemperatur der Stärke liegt und wobei der mindestens eine Zuschlagstoff in einem Temperaturbereich nahe der Schmelztemperatur der Stärke, zusammen mit dem mindestens einen Zuschlagstoff, einen Dampfdruck kleiner 1 bar aufweist.

12. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der

- 30 -

Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Zuschlagstoff derart gewählt wird, dass die Grenzflächenenergie zwischen Zuschlagstoff und Stärke nicht grösser ist als 20% der einzelnen Grenzflächenenergien von Stärke und Zuschlagstoff gegenüber Luft.

13. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Stärke 5 bis 35% Zuschlagstoffe, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, beigemischt werden.

14. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchmischung der Stärkeschmelze mit dem Zuschlagstoff in einem Temperaturbereich von 100 bis 300^oC erfolgt.

15. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchmischung der Stärkeschmelze mit dem Zuschlagstoff in einem Temperaturbereich von 120 bis 220^oC erfolgt.

16. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchmischung der Stärkeschmelze mit dem Zuschlagstoff in einem Temperaturbereich von 150 - 170^oC erfolgt.

17. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der

- 31 -

Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass im wesentlichen natürliche oder native Stärke zusammen mit dem Zuschlagstoff einer Kunststoffverarbeitungsmaschine, wie beispielsweise einem Ein- oder Zweiwellenextruder, oder einem Kneter zugeführt werden und in diesem, wie beispielsweise im Wellenkolben oder dem Kneterkolben zu einer wenigstens nahezu homogenen thermoplastischen Masse gemischt werden.

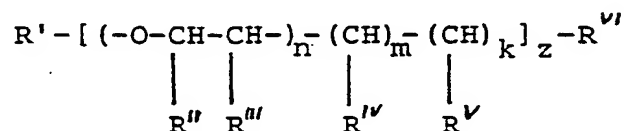
18. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Zuschlagstoff mindestens eine der nachfolgenden Substanzen verwendet wird:

- Dimethylsulfoxid (DMSO)
- 1,3-Butandiol
- Glycerin
- Äthylenglycol
- Propylenglycol
- Diglycerid
- Diglycoläther
- Formamid
- N,N-Dimethylformamid
- N-Methylformamid
- N,N'-Dimethylharnstoff
- Dimethylacetamid
- N-Methylacetamid

19. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 18, da-

- 32 -

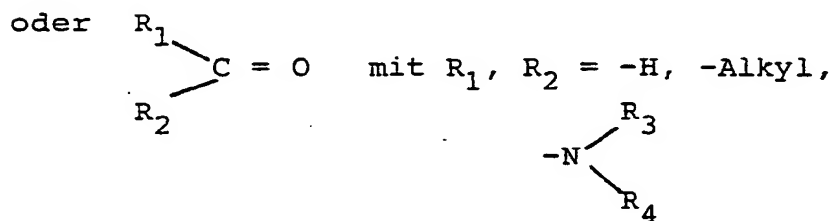
durch gekennzeichnet, dass der Stärke als Zuschlagstoff mindestens eine Substanz gemäss der nachfolgenden Formeln zugesetzt wird:



mit $n = 1, 2 \dots 5$; $m, k = 0, 1, 2 \dots 5$

und $n = 0$ falls $m, k \neq 0$

sowie $z = 1, 2 \dots (+ \infty)$



mit $R_3, R_4 = -H, -\text{Alkyl}$;

jedoch ohne $R_1 = R_2 = -H$;

$R_1 = R_2 = -\text{Alkyl}$;

$R_1 = R_2 = -NH_2$;

$R_1 = -H$ und gleichzeitig $R_2 = -\text{Alkyl}$;

$R_2 = -H$ und gleichzeitig $R_1 = -\text{Alkyl}$.

20. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 19, da-

- 33 -

durch gekennzeichnet, dass dem Gemisch aus Stärke und Zuschlagstoff mindestens ein weiteres Additiv, wie beispielsweise ein Füllstoff, ein Gleitmittel, ein Plastifizierungsmittel, ein Flexibilisierungsmittel, ein Pigmentierungsmittel oder sonstiger Farbstoff und/oder ein Entformungsmittel, beigelegt wird.

21. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass als Füllstoff mindestens eines der nachfolgenden Materialien verwendet wird:

- Gelatine
- ein Protein
- ein Polysaccharid
- ein Derivat der Cellulose
- ein wenigstens nahezu in einem Zuschlagstoff für die Stärke lösliches synthetisches Polymer
- ein Gelatinephthalat

22. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass dem Gemisch aus Stärke und Zuschlagstoff zwischen 0 und 50% Füllstoff, vorzugsweise 3 bis 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beigelegt wird.

23. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein anorganischer Füllstoff, wie beispielsweise Magnesiumoxid, Aluminium, Silicon, Titan etc. in einer Konzentration

- 34 -

von 0,02 bis 3%, vorzugsweise 0,02 bis 1%, bezogen auf das Gesamtgewicht, verwendet wird.

24. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass ein Plastifizierungsmittel, wie beispielsweise ein Polyalkylenoxid, Glycerin, Glycerinmono-, -di- oder -triacetat, Sorbitol, ein Citrat usw. mit einer Konzentration im Bereich von 0,5 bis 15%, vorzugsweise von 0,5 bis 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht, verwendet wird.

25. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass ein organisches oder anorganisches Pigment mit einer Konzentration in der Grössenordnung von 0,001 bis 10%, vorzugsweise 0,5 bis 3%, verwendet wird.

26. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mittel zur Verbesserung der Fliesseigenschaft, wie beispielsweise ein tierisches oder pflanzliches Fett, ein Lecithin, vorzugsweise in hydrogenierter Form, verwendet wird, wobei diese Fette und sonstigen Fettsäurederivate vorzugsweise einen Schmelzpunkt grösser als 50°C haben.

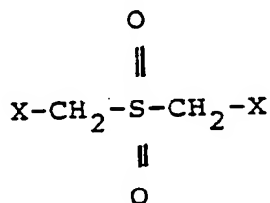
27. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 26, zur Herstellung von mindestens teilweise vernetzbarer Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein

- 35 -

Vernetzungsmittel der Mischung aus Stärke und Zuschlagstoff zugesetzt wird.

28. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 7 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzungsmittel mindestens eine der nachfolgenden Substanzen verwendet wird:

- eine zwei- oder mehrwertige Karbonsäure und/oder ein Anhydrid davon,
- ein Halogenid und/oder ein Säureamid einer zwei- oder mehrwertigen Karbonsäure,
- ein Derivat einer zwei- oder mehrwertigen anorganischen Säure,
- ein Epoxid, wie ein mehrwertiger Glycidäther,
- Formaldehyd und/oder ein Harnstoffderivat,
- ein Divinylsulfon der allgemeinen Formel



- ein Isocyanat,
- eine Oxoverbindung, wie Acetonformaldehyd oder

- 36 -

eine mehrwertige Oxoverbindung,

- Cyanamid.

29. Verfahren zur Herstellung von Granulaten, Schuppen, Pillen, Pulver, Tabletten, Fasern etc. aus thermoplastisch verarbeitbarer Stärke unter Verwendung des Verfahrens, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie insbesondere nach einem der Ansprüche 7 bis 28.

30. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, Extrudaten, Folien usw. aus Stärke, unter Verwendung des Verfahrens, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die homogene Mischung direkt verarbeitet wird.

31. Formkörper, bestehend im wesentlichen aus Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens 5% eines Zuschlagstoffes umfasst, der einen Löslichkeitsparameter von grösser als $15 \text{ (cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$ in einem Temperaturbereich von 100 bis 300 °C aufweist und der beim Zumischen zur Stärke deren Schmelztemperatur erniedrigt, so dass die Schmelztemperatur der Stärke zusammen mit diesem Zuschlagstoff unterhalb der Zersetzungstemperatur der Stärke liegt und zudem der Zuschlagstoff im Bereich der erwähnten Schmelztemperatur einen Dampfdruck kleiner 1 bar aufweist.

32. Füllstoff für das Füllen und/oder Formulieren von thermoplastischen oder duroplastischen Polymeren, bestehend im wesentlichen aus thermoplastisch verar-

- 37 -

beitbarer Stärke, nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

33. Trägermaterial für das Aufnehmen von Wirkstoffen und/oder Reaktionsmitteln, bestehend im wesentlichen aus thermoplastisch verarbeitbarer Stärke.

34. Verfahren zum steuerbaren Einstellen der Eigenschaften von Füllstoffen, bestehend im wesentlichen aus thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass dies im wesentlichen über die Wahl der Molmassenverteilung erreicht wird.

35. Verfahren zum Binden von Wasser in wasserarmer Umgebung und/oder auf einer wasserdurchlässigen Unterlage mittels thermoplastisch verarbeitbarer Stärke, wobei die Stärke vorzugsweise in Form einer Folie, eines Netzwerkes oder eines sonstigen Extrudates verwendet wird.

1/4

Tabelle I

Zuschlagstoff	Thermische Umwandlung (Temp °C)		
	von	Peak Peakmitte	bis
Propylenglycol	78	142	175
Aethylenglycol	40	80	120
Glycerin	45	110	140
DMSO	65	80	150
Butylenglycol	180	190	200

10 Gew.% Zuschlagstoff

0 Gew.% Wasser

2/4

Tabelle II

Stärke	Probe	A	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	T ₅ (°C)	T ₆ (°C)	T _E (°C)	B (U/Min)	C (kW)	D (kg/Std)	E (g/Mol)	F (%)
P ₃	2a	0,4	130	120	110	110	105	150	8	81	193	50
P ₃	2b	0,4	110	98	86	110	108	150	15	90	165	-
P ₃	3a	0,35	130	110	105	109	110	150	10	99	173	40
P ₃	3b	0,35	130	110	105	105	106	150	8,5	90	188	50
P ₃	3c	0,35	130	110	95	128	125	150	11	90	145	30
P ₃	4a	0,3	130	120	110	138	139	150	15	90	130	0
P ₃	4b	0,3	140	140	140	148	146	150	5	90	116	0
P ₃	5a	0,25	90	88	85	143	125	150	22	90	66	5
P ₃	5b	0,25	140	135	136	155	150	150	18	90	69	0
P ₄	6	0,4	105	95	85	109	108	150	11,5	90	239	40
P ₄	7	0,35	105	95	85	119	114	150	14	90	153	15
P ₄	8	0,3	140	140	130	149	145	150	16,5	90	126	0
P ₄	9	0,25	140	140	135	157	150	150	20	90	73	25
P ₄	10	0,25	90	85	85	144	125	150	22,5	90	68	5
P ₄	11a	0,3	90	70	70	118	113	130	16,5	75	141	5
P ₄	12a	0,25	85	65	65	126	119	130	21	75	92	-
P ₄	12b	0,25	85	60	60	118	118	130	21,5	75	95	5
P ₃	13	0,25	85	63	61	115	112	130	15	55	91	-
P ₃	14	0,3	85	65	62	113	112	120	13	55	141	-

3/4

Tabelle III

	Modul (GPa)	A (-)	E (cm ³ /g)	F (%)	G (%)	H (kJ/m ²)
I	1,6 - 2,2	0,15	60 - 150	0 - 5	40 - 55	500 - 650
II	1,6 - 2,2	0,15	150 - 200	5 - 50	2 - 5	15 - 50

4/4

Tabelle IV

m	T (°K)	A
0,68	433	0,203
0,74	441	0,203
0,78	443	0,203
0,68	455	0,181
0,75	463	0,181
0,78	466	0,181

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH 89/00185

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C 08 J 5/00, C 08 L 3/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System ¹	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 08 L, C 08 J, C 08 B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁸		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	GB, A, 1014801 (THE RESEARCH ASSOCIATION OF BRITISH FLOUR MILLERS) 31 December 1965, see the whole document	1-35
A	US, A, 4076846 (NAKATSUKA et al.) 28 February 1978	
A	BE, A, 654605 (DEPARTMENT OF AGRICULTURE AND INSPECTION OF THE STATE OF NEBRASKA) 20 April 1985	
A	US, A, 2788546 (MELLIES et al.) 16 April 1957	

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
17 January 1990 (17.01.90)		12 February 1990 (12.02.90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

CH 8900185
SA 31872

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 05/02/90
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 1014801		None	
US-A- 4076846	28-02-78	JP-A- 51070834	18-06-76
		JP-A- 51061648	28-05-76
		JP-A- 51070835	18-06-76
		JP-A- 51069562	16-06-76
		JP-A- 51073143	24-06-76
		JP-A- 51077651	06-07-76
		AU-A- 8677275	07-04-77
		CA-A- 1061163	28-08-79
		DE-A- 2552126	26-05-76
		FR-A, B 2292005	18-06-76
		GB-A- 1532783	22-11-78
		NL-A- 7513527	25-05-76
BE-A- 654605	20-04-65	DE-A- 1470792	27-02-69
		FR-A- 1413334	
		LU-A- 47186	21-12-64
		NL-A- 6412198	26-04-65
		US-A- 3243308	
US-A- 2788546		None	

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/CH 89/00185

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 08 J 5/00, C 08 L 3/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 08 L, C 08 J, C 08 B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	GB, A, 1014801 (THE RESEARCH ASSOCIATION OF BRITISH FLOUR MILLERS) 31. Dezember 1965, siehe das ganze Dokument	1-35
A	US, A, 4076846 (NAKATSUKA et al.) 28. Februar 1978	
A	BE, A, 654605 (DEPARTMENT OF AGRICULTURE AND INSPECTION OF THE STATE OF NEBRASKA) 20. April 1985	
A	US, A, 2788546 (MELLIES et al.) 16. April 1957	

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 17. Januar 1990		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12. 02. 90
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten C. D. v.d. Vilet

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

CH 8900185
SA 31872

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 05/02/90
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 1014801		Keine	
US-A- 4076846	28-02-78	JP-A- 51070834	18-06-76
		JP-A- 51061648	28-05-76
		JP-A- 51070835	18-06-76
		JP-A- 51069562	16-06-76
		JP-A- 51073143	24-06-76
		JP-A- 51077651	06-07-76
		AU-A- 8677275	07-04-77
		CA-A- 1061163	28-08-79
		DE-A- 2552126	26-05-76
		FR-A, B 2292005	18-06-76
		GB-A- 1532783	22-11-78
		NL-A- 7513527	25-05-76
BE-A- 654605	20-04-65	DE-A- 1470792	27-02-69
		FR-A- 1413334	
		LU-A- 47186	21-12-64
		NL-A- 6412198	26-04-65
		US-A- 3243308	
US-A- 2788546		Keine	

EPO FORM P073

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

this page blank (uspto)